

① BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

② Offenlegungsschrift  
⑪ DE 3809226 A1

② Aktenzeichen: P 38 09 226.3  
② Anmeldetag: 18. 3. 88  
③ Offenlegungstag: 28. 9. 88

⑤ Int. Cl. 4:  
B 01 J 23/74

B 01 J 23/34  
B 01 J 23/40  
B 01 J 23/10  
B 01 J 23/02  
// B 01 J 35/10,37/03,  
21/06,21/04

Behördeneigentum

DE 3809226 A1

③ Unionspriorität: ③ ③ ③

20.03.87 JP P 62-064261 20.03.87 JP P 62-064262  
23.03.87 JP P 62-065675 23.03.87 JP P 62-065867

⑦ Anmelder:

Kabushiki Kaisha Toshiba, Kawasaki, Kanagawa, JP

⑦ Vertreter:

Eitle, W., Dipl.-Ing.; Hoffmann, K., Dipl.-Ing.  
Dr.rer.nat.; Lehn, W., Dipl.-Ing.; Fuchsle, K.,  
Dipl.-Ing.; Hansen, B., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;  
Brauns, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Görg, K.,  
Dipl.-Ing.; Kohlmann, K., Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte;  
Nette, A., Rechtsanw., 8000 München

⑦ Erfinder:

Ito, Masamichi, Yokosuka, Kanagawa, JP; Ohkoshi,  
Akio, Abiko, Shiba, JP; Shizukawa, Kenjiro, Shiba,  
JP; Hayata, Terunobu, Kawasaki, Kanagawa, JP;  
Furuay, Tomiaki, Yokohama, Kanagawa, JP;  
Yamanaka, Susumu, Kawasaki, Kanagawa, JP;  
Koezuka, Junji, Yokohama, Kanagawa, JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤ Hochtemperatur-Verbrennungskatalysator und Verfahren zur Herstellung desselben

Es wird ein Hochtemperatur-Verbrennungskatalysator zur Verwendung in einer Gasturbinen-Verbrennungskammer mit katalytischer Verbrennung beschrieben, der über eine hervorragende Entzündbarkeit bei niedriger Temperatur verfügt und eine überlegene Wärmebeständigkeit bei hoher Temperatur aufweist, und gekennzeichnet ist durch eine poröse Trägerschicht, eine Katalysatorkomponente, wie Palladium und Platin, und eine erste, zweite und dritte Promotorkomponente, wobei sich die letztgenannten vier Komponenten auf der porösen Trägerschicht befinden, und die erste Promotorkomponente ein Element der seltenen Erden, wie Lanthan, Cer, Praseodym und Neodym, ein Erdalkalimetall, wie Barium, Strontium und Calcium, oder Oxide derselben, die zweite Promotorkomponente Magnesium, Silicium oder Oxide derselben, und die dritte Promotorkomponente ein Schwermetall, wie Nickel, Zirkon, Cobalt, Eisen und Mangan oder Oxide derselben, darstellt. Im weiteren werden Verfahren zur Herstellung des Hochtemperatur-Verbrennungskatalysators offenbart.

DE 3809226 A1

## Patentansprüche

1. Hochtemperatur-Verbrennungskatalysator, gekennzeichnet durch eine poröse Trägerschicht, eine Katalysatorkomponente und erste, zweite und dritte Promotorkomponenten, wobei die letztgenannten vier Komponenten von der porösen Trägerschicht getragen werden, und die erste Promotorkomponente ein Element der seltenen Erden, wie Lanthan, Cer, Praseodym und Neodym, ein Erdalkalimetall, wie Barium, Strontium und Calcium, oder Oxide derselben, die zweite Promotorkomponente Magnesium, Silicium oder Oxide derselben, die dritte Promotorkomponente ein Schwermetall, wie Nickel, Zirkon, Cobalt, Eisen und Mangan oder Oxide derselben, umfaßt.
2. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der ersten Promotorkomponente ca. 5 bis 20 Gew.-%, berechnet als dessen Oxid in bezug auf die Trägerschicht, und die Menge von jeweils der zweiten und dritten Promotorkomponente höchstens ca. 10 Gew.-% in bezug zur Katalysatorkomponente beträgt.
3. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatorkomponente mindestens ein Edelmetallelement, wie Palladium, Platin und Rhodium, umfaßt.
4. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der Katalysatorkomponente mindestens ca. 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Trägerschicht, beträgt.
5. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Trägerschicht ein anorganisches Material, wie Aluminiumoxid, Titanoxid, Zirkonoxid, Aluminiumtitanat oder Siliciumdioxid umfaßt.
6. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Trägerschicht von einem wärmebeständigen Trägersubstrat getragen wird, welche ein keramisches Material, wie Cordierit, Mullit, alpha-Aluminiumoxid, Zirkonoxid oder Titanoxid umfaßt.
7. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die durchschnittliche Partikelgröße der Katalysatorkomponente größer ist als die durchschnittliche Porengröße der Poren der Trägerschicht.
8. Katalysator nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die durchschnittliche Porengröße der Poren der Trägerschicht ca. 150 Å bis 300 Å und die durchschnittliche Teilchengröße der Katalysatorkomponente ca. 0,05 µm bis 10 µm beträgt.
9. Katalysator nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Katalysatorteilchen einen Kern aufweist, welcher ein Schwermetall, wie Nickel, Zirkon, Cobalt, Eisen und Mangan, oder Oxide derselben, umfaßt, und sich auf der Oberfläche des Kerns eine Katalysatorschicht bzw. ein Katalysatorteil befindet, wobei diese Katalysatorschicht mindestens ein Edelmetallelement, wie Palladium, Platin oder Rhodium, umfaßt.
10. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Promotorkomponente Magnesium, und die dritte Promotorkomponente Nickel umfaßt.
11. Verfahren zur Herstellung eines Hochtemperatur-Verbrennungskatalysators, gekennzeichnet durch die folgenden Schritte:  
Herstellen einer Aufschlämmung der ersten Trägerschicht, welche eine Trägerschichtkomponente und die erste, zweite und dritte Promotorkomponente enthält;  
Zumischen einer Katalysatorkomponente zur ersten Aufschlämmung der Trägerschicht unter Erhalt einer zweiten Aufschlämmung der Trägerschicht;  
Aufbringen der Aufschlämmung der zweiten Trägerschicht auf das wärmebeständige Trägersubstrat; und  
Brennen des wärmebeständigen Trägersubstrats, welches die zweite Aufschlämmung der Trägerschicht trägt, unter geeigneten Bedingungen, wobei die erste Promotorkomponente ein Element der seltenen Erden, wie Lanthan, Cer, Praseodym und Neodym, der Erdalkalimetalle, wie Barium, Strontium und Calcium, oder Oxide derselben, die zweite Promotorkomponente Magnesium, Silicium oder Oxide derselben, die dritte Promotorkomponente ein Schwermetall, wie Nickel, Zirkon, Cobalt, Eisen und Mangan oder Oxide derselben, umfaßt.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Aufschlämmung der Trägerschicht aus einer Lösung, welche die Trägerschichtkomponente und die erste, zweite und dritte Promotorkomponente enthält, durch Copräzipitation dieser Komponenten hergestellt wird.
13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der ersten Promotorkomponente ca. 5 bis 20 Gew.-%, berechnet als dessen Oxid, in bezug auf die Menge der Trägerschicht, und die Menge von jeweils der zweiten und dritten Promotorkomponente höchstens ca. 10 Gew.-% in bezug auf die Menge der Katalysatorkomponente, beträgt.
14. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatorkomponente mindestens ein Element der Edelmetalle, wie Palladium, Platin oder Rhodium, umfaßt.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der Katalysatorkomponente mindestens ca. 10 Gew.-%, bezogen auf die der Trägerschicht, beträgt.
16. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Trägerschicht ein anorganisches Material, wie Aluminiumoxid, Titanoxid, Zirkonoxid, Aluminiumtitanat oder Siliciumdioxid, umfaßt.
17. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das wärmebeständige Trägersubstrat ein keramisches Material, wie Cordierit, Mullit, alpha-Aluminiumoxid, Zirkonoxid und Titanoxid, umfaßt.
18. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die durchschnittliche Teilchengröße der Katalysatorkomponente größer ist als die durchschnittliche Porengröße der Poren der Trägerschicht.
19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die durchschnittliche Porengröße der Poren der Trägerschicht ca. 150 Å bis 300 Å und die durchschnittliche Teilchengröße der Katalysatorkomponente ca. 0,05 µm bis 10 µm beträgt.
20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Katalysatorteilchen einen Kern aufweist, welcher ein Schwermetall, wie Nickel, Zirkon, Cobalt, Eisen und Mangan, oder Oxide derselben, umfaßt, und

sich auf der Oberfläche dieses Kerns eine Katalysatorschicht bzw. ein Katalysatorteil befindet, wobei die Katalysatorschicht mindestens ein Element der Edelmetalle, wie Palladium, Platin und Rhodium, umfaßt.

### Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Hochtemperatur-Verbrennungskatalysator und ein Verfahren zur Herstellung eines Hochtemperatur-Verbrennungskatalysators. Insbesondere betrifft die Erfindung einen Hochtemperatur-Verbrennungskatalysator zur Verwendung in einer Gasturbinen-Verbrennungskammer (combustor) oder dergleichen zur katalytischen Verbrennung, der bei hoher Temperatur über eine hohe Aktivität verfügt, bei niedriger Temperatur ein überlegenes Zündverhalten aufweist, eine ausgezeichnete Wärmestabilität bei hoher Temperatur und eine lange Lebensdauer besitzt, sowie ein Verfahren zur Herstellung dieses Hochtemperatur-Verbrennungskatalysators.

Da sich in letzter Zeit die Petroleumvorkommen und dergleichen reduziert haben, besteht ein Bedarf z. B. Gasgemische aus natürlichem Gas und dergleichen bei möglichst hohen Temperaturen in Gasturbinen-Verbrennungsmaschinen zu verbrennen.

Üblicherweise wird ein Gemisch aus Brennstoff und Luft unter Verwendung einer Zündkerze entzündet, um das Gemisch zu verbrennen, und die Temperatur innerhalb der Verbrennungskammer wird partiell über 2000°C erhöht. Es ist bekannt, daß im Hochtemperaturbereich der Verbrennungskammer Stickstoffoxide (NOx) gebildet werden, wodurch sich das Problem der Umweltverschmutzung ergibt.

Um dieses Problem zu lösen, wurde ein katalytisches Verbrennungsverfahren vorgeschlagen, bei welchem das Gemisch aus Brennstoff und Luft in Gegenwart eines Katalysators verbrannt wird. In diesem Falle wird das Gasgemisch aufgrund der katalytischen Wirkung eines Edelmetallelementes der Platingruppe, wie Palladium und Platin, verbrannt. Es ist bekannt, daß eine katalytische Reaktion, die sich die katalytische Wirkung eines Edelmetallelementes zu Nutze macht, effektiv bei derart niedrigen Temperaturen, wie ca. 300°C, durchgeführt werden kann, wenn eine ausreichend wirksame Oberfläche gewährleistet ist. Dementsprechend kann bei diesem katalytischen Reaktionsverfahren die Verbrennung bei relativ niedriger Temperatur initiiert und die Verbrennungstemperatur allmählich erhöht werden, ohne daß dabei der Maximalwert erreicht wird. In diesem Falle ist die maximale Temperatur relativ niedrig, nämlich ca. 1500°C. Wenn daher für die Verbrennung ein oxidierendes Gas, wie Luft, welche auch Stickstoffgas mit einschließt, verwendet wird, so kann die Bildung von Stickstoffoxiden in starkem Maße reduziert werden, und es kann gleichzeitig eine Verschlechterung der Verbrennungskammer infolge von Hitze verhindert werden.

Im allgemeinen wird ein Edelmetallelement, welches sich auf einem Träger befindet, als katalytische Komponente verwendet. So wird z. B. auf der Oberfläche eines Cordierit-Trägersubstrats mit einer wabenartigen Struktur eine Aluminiumoxid-Trägerschicht zur Erhöhung der wirksamen Oberfläche unter Erhalt eines Trägerkörpers gebildet, und dann die Aluminiumoxid-Trägerschicht des Trägerkörpers mit kleinsten katalytischen Teilchen eines Edelmetallelementes unter Erhalt eines Katalysators beschichtet. Da in diesem Falle die Teilchengröße des Edelmetallelementes, welche von dem Trägerkörper getragen werden, kleiner ist, wird die Entzündbarkeit des Katalysators bei niedriger Temperatur wesentlich verbessert. Dennoch ist die Temperatur der Wärmebeständigkeit des Katalysators ziemlich gering, i. e. 500°C; im Temperaturbereich von über 600°C beginnen die sich auf der Aluminiumoxid-Trägerschicht befindlichen Edelmetallteilchen zu aggregieren und der wirksame Oberflächenbereich des Katalysators wird reduziert, woraus sich eine Aktivitätserniedrigung des Katalysators ergibt. Dieses Phänomen wird umso deutlicher, je kleiner die Teilchengröße des Edelmetallelementes wird.

Üblicherweise wird z. B. gamma-Aluminiumoxid als eine aktive Trägerschicht auf ein Trägersubstrat mit einer bestimmten mechanischen Festigkeit aufgebracht; dann wird das Edelmetallelement auf den Trägerkörper mit Hilfe der Immersionsmethode unter Erhalt eines Verbrennungskatalysators aufgebracht. Bei diesem Edelmetall-Verbrennungskatalysator sagt man jedoch, daß die Wärmewiderstandstemperatur des Katalysators üblicherweise 600°C beträgt. Deshalb fällt die katalytische Aktivität dieses Katalysators bei mehr als 600°C rapide ab; und der Katalysator kann nicht mehr verwendet werden. Aus diesem Grunde wird angenommen, daß erstens die Edelmetallteilchen wandern und bei hoher Temperatur aggregieren, wodurch die Oberfläche des Katalysators reduziert und dadurch die Verbrennungsleistung des Katalysators erniedrigt wird, und daß zweitens ein Phasenübergang von gamma-Aluminiumoxid zu alpha-Aluminiumoxid bei ca. 1000°C und darüber stattfindet, und sich daher in der Aluminiumoxid-Trägerschicht oder zwischen der Aluminiumoxid-Trägerschicht und dem Trägersubstrat Risse bilden, was zu einem Abschälen der Aluminiumoxid-Trägerschicht zusammen mit den katalytischen Edelmetallen führt, und daß drittens, bei ca. 1000°C das Aluminiumoxid selbst gesintert wird und die Poren, die den Gasdurchgang in der Aluminiumoxid-Trägerschicht gewährleisten, verschmelzen, wodurch die Katalysatorteilchen in die Trägerschicht eingebettet werden, und so die Katalysatorteilchen nicht mehr in Kontakt mit dem Gas treten können.

Um die Wärmebeständigkeit des Edelmetall-Verbrennungskatalysators zu verbessern, wird die gamma-Aluminiumoxidschicht so verbessert, daß die Platinteilchen auf der gamma-Aluminiumoxidschicht stark an dieselbe adsorbiert werden, um eine Wanderung und Aggregation der Platinteilchen bei hoher Temperatur zu verhindern, und daß der Phasenübergang von der gamma-Aluminiumoxidschicht zum alpha-Aluminiumoxid verhindert und dadurch die vorstehend beschriebene Ribbildung vermieden wird. So gibt es z. B. einen herkömmlichen Katalysator, der im weiteren ein Element der seltenen Erden umfaßt, welches von einer Aluminiumoxid-Trägerschicht getragen wird, um eine Abnahme des Oberflächenbereiches aufgrund der Verbrennungswärme zu verhindern. In diesem Falle ist die Wärmebeständigkeit bei hoher Temperatur im Vergleich zu den vorstehend genannten herkömmlichen Katalysatoren überlegen, doch ist die Wärmebeständigkeit inkompatibel mit der Niedrigtemperatur-Entzündbarkeit bei den in der Verbrennungskammer der Gasturbine und dergleichen herr-

schenden hohen Temperatur. Dies ist in der Praxis nicht akzeptierbar.

Um dieses Problem zu lösen, hat man andere Katalysatoren für eine Gasturbinen-Verbrennungskammer vorgeschlagen, die im weiteren Nickel umfassen, das sich auf der Aluminiumoxid-Trägerschicht befindet, wie dies in den japanischen, offengelegten Patentanmeldungen Nr. 60-19 651 und 61-28 455 offenbart wird. In diesen Fällen ist es jedoch immer noch schwierig, das Erfordernis der Niedrigtemperatur-Entzündbarkeit und der Wärmebeständigkeit bei hohen Temperaturen zu erfüllen, so daß es erforderlich ist, diese Charakteristiken weiter zu verbessern.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen Hochtemperatur-Verbrennungskatalysator zur Verwendung in einer Verbrennungskammer (combustor) einer Gasturbine oder dergleichen zur katalytischen Verbrennung zur Verfügung zu stellen, wobei dieser bei hoher Temperatur über eine hohe Aktivität, eine überlegene Niedrigtemperatur-Entzündbarkeit, eine überlegene Wärmebeständigkeit bei hoher Temperatur und eine lange Lebensdauer verfügt.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung eines Hochtemperatur-Verbrennungskatalysators zur Verwendung in Gasturbinen-Verbrennungskammern vom Typ der katalytischen Verbrennung oder dergleichen zur Verfügung zu stellen, der bei hoher Temperatur über eine hohe Aktivität, eine überlegene Niedrigtemperatur-Entzündbarkeit, eine überlegene Wärmebeständigkeit bei hoher Temperatur und eine lange Lebensdauer verfügt.

Diese Aufgabe wird gemäß der Erfindung gelöst durch einen Hochtemperatur-Verbrennungskatalysator, welcher eine poröse Trägerschicht, eine Katalysatorkomponente und erste, zweite und dritte Promotorkomponenten umfaßt, wobei die letztgenannten vier Komponenten von der porösen Trägerschicht getragen werden, die erste Promotorkomponente ausgewählt ist aus den Elementen der seltenen Erden, wie Lanthan, Cer, Praseodym und Neodym, aus Erdalkalimetallen, wie Barium, Strontium und Calcium, und Oxiden derselben, die zweite Promotorkomponente ausgewählt ist aus Magnesium, Silicium, und Oxiden derselben, die dritte Promotorkomponente ausgewählt ist aus Schwermetallen, wie Nickel, Zirkon, Cobalt, Eisen und Mangan, und Oxiden derselben.

Im weiteren umfaßt die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Hochtemperatur-Verbrennungskatalysators, welches durch die folgenden Schritte gekennzeichnet ist: Herstellen einer ersten Aufschlammung der Trägerschicht, welche eine Trägerschichtkomponente und die erste, zweite und dritte Promotorkomponente enthält; Zumischen einer Katalysatorkomponente zur ersten Aufschlammung der Trägerschicht unter Erhalt einer zweiten Aufschlammung der Trägerschicht; Aufbringen der zweiten Aufschlammung der Trägerschicht auf ein wärmebeständiges Trägersubstrat; und Brennen des wärmebeständigen Trägersubstrats, welches zur Unterstützung der zweiten Aufschlammung der Trägerschicht dient, unter geeigneten Bedingungen, wobei die erste Promotorkomponente eine Komponente aus der Gruppe der Elemente der seltenen Erden, wie Lanthan, Cer, Praseodym und Neodym, der Erdalkalimetalle, wie Barium, Strontium und Calcium, und Oxiden derselben, die zweite Promotorkomponente eine Komponente aus der Gruppe Magnesium, Silicium und den Oxiden derselben, die dritte Promotorkomponente eine Komponente aus der Gruppe der Schwermetalle, wie Nickel, Zirkon, Cobalt, Eisen und Mangan, und Oxiden derselben, darstellt.

Diese und andere Aufgaben, Merkmale und Vorteile der vorliegenden Erfindung ergeben sich aus der folgenden Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen unter Bezugnahme auf die beiliegenden Zeichnungen, die darstellen:

Fig. 1 eine vergrößerte schematische Querschnittsansicht von Katalysatoramicronen zur Verwendung in einem Hochtemperatur-Verbrennungskatalysator gemäß der vorliegenden Erfindung; und

Fig. 2 eine vergrößerte fragmentarische Querschnittsansicht einer porösen Trägerschicht eines Hochtemperatur-Verbrennungskatalysators gemäß der vorliegenden Erfindung.

Die Erfindung wird unter Bezug auf die bevorzugten Ausführungsformen im Zusammenhang mit den Zeichnungen näher beschrieben, wobei gleiche Bezugszeichen gleiche oder entsprechende Teile in verschiedenen Ansichten darstellen.

Die katalytische Wirksamkeit herkömmlicher Katalysatoren bei der Verwendung in Gasturbinen-Verbrennungskammern vom katalytischen Verbrennungstyp und dergleichen, wurde sorgfältig untersucht; die drei Hauptgründe für die Verschlechterung der Katalysatorwirksamkeit, nämlich die katalytische Aktivität der Katalysatoren, sind folgende:

1) Die Trägerschicht, die aus Aluminiumoxid oder dergleichen hergestellt ist, erfährt bei hoher Temperatur eine Sinterung, und die Katalysatorteilchen aus einem Edelmetallelement, wie Palladium und Platin, werden in der gesinterten Trägerschicht vergraben. Aus diesem Grunde können die Katalysatorteilchen ihre Funktion nicht ausüben.

2) Die Katalysatorteilchen wandern und aggregieren bei hoher Temperatur; dementsprechend wird die aktive Oberfläche der Katalysatorteilchen reduziert mit dem Ergebnis, daß sich die katalytische Aktivität der Katalysatorteilchen verringert.

3) Sauerstoff in der Luft tritt bei hoher Temperatur nicht richtig in Kontakt mit den Oberflächen der Katalysatorteilchen; aus diesem Grunde können die Katalysatorteilchen ihre Funktion nicht richtig ausüben.

Um diese drei Schwierigkeiten zu überwinden, hat man Forschungsarbeiten und Untersuchungen durchgeführt, wobei die folgenden Ergebnisse erhalten wurden. Im Hinblick auf die erste Schwierigkeit, geht man davon aus, daß ein Element der seltenen Erden, wie z. B. Lanthan, Cer, Praseodym und Neodym oder ein Gemisch derselben, oder ein Erdalkalimetall, wie Barium, Strontium und Calcium, oder ein Oxid derselben, als erste Promotorkomponente geeignet ist; im Hinblick auf die zweite Schwierigkeit eignet sich Magnesium, Silicium

oder ein Oxid derselben in wirksamer Weise als zweite Promotorkomponente; im Hinblick auf die dritte Schwierigkeit ist die Verwendung eines Schwermetalles, wie Nickel, Zirkon, Cobalt, Eisen und Mangan oder ein Oxid derselben als dritte Promotorkomponente geeignet. Die vorliegende Erfindung basiert auf diesen Befunden; nachfolgend wird sie im Detail beschrieben.

Als wärmebeständiges Trägersubstrat, welches gemäß der Erfindung in einem Hochtemperatur-Verbrennungskatalysator verwendet werden kann, eignen sich Materialien, die in einer oxidierenden Atmosphäre bei hoher Temperatur von ca. 1500°C stabil sind; eine Begrenzung auf eine bestimmte Gruppe von Materialien besteht nicht. So eignen sich z. B. keramische Materialien, wie Cordierit, Mullit, alpha-Aluminiumoxid, Zirkonoxid und Titanoxid. Das wärmebeständige Trägersubstrat kann in jeder beliebigen Form, wie sie für Katalysatoren geeignet ist, verwendet werden, z. B. in Pelletform oder in Wabenform.

Als poröse Trägerschicht, die von dem wärmebeständigen Trägersubstrat getragen wird, eignen sich Materialien, die eine große Anzahl feiner Poren aufweisen und bei hohen Temperaturen von ca. 1500°C, wenn das als Aufschlammung vorliegende Trägerschichtmaterial gebrannt wird, beständig sind; eine Begrenzung auf bestimmte Gruppen von Materialien besteht nicht. Es können z. B. anorganische Materialien verwendet werden, wie Aluminiumoxid, Titanoxid, Zirkonoxid, Aluminiumtitanat oder Siliciumdioxid.

Als Katalysatorkomponente, die auf der porösen Trägerschicht vorliegt, eignet sich ein Edelmetallelement, wie Palladium, Platin, Rhodium oder ein Gemisch derselben. Die Menge der Katalysatorkomponente, die auf der porösen Trägerschicht vorliegt, wird in Abhängigkeit von den angewendeten Bedingungen und in bezug auf die poröse Trägerschicht bestimmt; z. B. beträgt diese Menge mindestens ca. 10 Gew.-%, vorzugsweise mindestens ca. 20 Gew.-% und am meisten bevorzugt mindestens ca. 30 Gew.-%. Die obere Grenze der Menge der Katalysatorkomponente in bezug auf die Menge der porösen Trägerschicht ist aus ökonomischen Gründen so niedrig wie möglich, vorzugsweise höchstens ca. 60 Gew.-%.

Als erste Promotorkomponente, die sich auf der porösen Trägerschicht befindet, wird vorzugsweise ein Element der seltenen Erden, wie Lanthan, Cer, Praseodym und Neodym oder ein Gemisch derselben, oder ein Erdalkalimetall, wie Barium, Strontium oder Calcium oder ein Gemisch derselben, verwendet. Besonders geeignet sind Lanthan und Barium. Die Menge der ersten Promotorkomponente, wie Lanthan und Barium, die sich auf der porösen Trägerschicht befindet, beträgt, bezogen auf die poröse Trägerschicht, ca. 5 bis 20 Gew.-%, berechnet als deren Oxid, besonders bevorzugt ca. 10 bis 20 Gew.-%.

Im Hinblick auf die Wirkung der ersten Promotorkomponente wird angenommen, daß das Element der seltenen Erden, wie Lanthan, oder das Erdalkalimetall, wie Barium, eine Sinterung der Trägerschicht, wie Aluminiumoxid, bei hoher Temperatur verhindert. Wenn die Trägerschicht gesintert wird, so wird die Katalysatorkomponente, wie Palladium und Platin, in die gesinterte Trägerschicht eingebettet und die Katalysatorkomponente kann ihre Funktion nicht mehr erfüllen. Die erste Promotorkomponente überwindet dieses Problem. Die erste Promotorkomponente, wie Lanthan und Barium, kann auf der Trägerschicht, wie z. B. Aluminiumoxid, unter Bildung eines Perowskites oder eines Spinells bei hoher Temperatur reagieren. Somit bestimmt sich die Menge der ersten Promotorkomponente, die sich auf der Trägerschicht befindet, nach der für die Bildung von Perowskit oder Spinell erforderlichen Menge an erster Promotorkomponente.

Als zweite Promotorkomponente, die sich auf der porösen Trägerschicht befindet, eignen sich Magnesium, Silicium oder ein Oxid derselben. Bevorzugt wird Magnesium verwendet. Die Menge an zweiter Promotorkomponente, die von der porösen Trägerschicht getragen wird, beträgt, bezogen auf die Katalysatorkomponente, höchstens ca. 10 Gew.-%, vorzugsweise höchstens ca. 5 Gew.-% und am meisten bevorzugt höchstens ca. 2 Gew.-%.

Im Hinblick auf die Wirkung der zweiten Promotorkomponente wird angenommen, daß das Magnesium oder Silicium die Katalysatorkomponente, wie Palladium und Platin, davor hindert, infolge der Sinterung bei hoher Temperatur zu wandern und zu aggregieren. Wenn die Teilchen der Katalysatorkomponente bei hoher Temperatur gesintert werden und miteinander aggregieren, so reduzieren sich die aktiven Oberflächenbereiche der Teilchen der Katalysatorkomponente, wodurch sich ein Abfall der Aktivität der Katalysatorkomponente ergibt. Es wird angenommen, daß wenn sich die zweite Promotorkomponente, wie Magnesium und Silicium, auf der Oberfläche der Katalysatorkomponente befindet, deren Funktion in richtiger Weise ausgeübt werden kann.

Als dritte Promotorkomponente, die von der porösen Trägerschicht getragen wird, eignet sich vorzugsweise ein Schwermetall, wie Nickel, Zirkon, Cobalt, Eisen und Mangan oder ein Oxid derselben. Bevorzugt wird Nickel verwendet.

Die Menge der dritten Promotorkomponente, wie z. B. Nickel, die von der porösen Trägerschicht getragen wird, beträgt, bezogen auf die Katalysatorkomponente, höchstens ca. 10 Gew.-%, bevorzugt höchstens ca. 5 Gew.-% und am meisten bevorzugt ca. höchstens 2 Gew.-%.

Im Hinblick auf die Wirkung der dritten Promotorkomponente wird angenommen, daß das Schwermetall, wie Nickel oder ein Oxid desselben, dazu beiträgt, die Katalysatorkomponente, wie Palladium oder Platin, bei hoher Temperatur auf deren Oberfläche mit dem Sauerstoff der Luft zu versorgen, d. h., der Luftsauerstoff wird auf der Oberfläche des Schwermetalls oder des Oxids desselben aktiviert, so daß er in Kontakt mit der Katalysatorkomponente treten kann. Aus diesem Grunde befindet sich das Schwermetall oder das Oxid desselben vorzugsweise auf der Oberfläche der Katalysatorkomponente oder zumindest in der Nähe der Katalysatorkomponente; es könnte bereits bestätigt werden, daß das Schwermetall oder das Oxid desselben die vorstehend beschriebene Funktion nicht ausüben kann, wenn es sich weit weg von der Katalysatorkomponente befindet. Damit das Schwermetall oder das Oxid desselben die Funktion richtig ausüben kann, befindet sich das Schwermetall oder das Oxid desselben vorzugsweise in einem Abstand von höchstens 100 Angström von der Katalysatorkomponente. Wenn die Katalysatorkomponente, wie Palladium, und die dritte Promotorkomponente, wie Nickel, auf einer Trägerschicht, wie Zirkonoxid, vorliegen, die bei hoher Temperatur das Sauerstoffion gut überträgt, so kann die Funktion der dritten Promotorkomponente ohne Beschränkung auf den Abstand zwischen Katalysa-

torkomponente und dritter Promotorkomponente ausgeübt werden.

Die zweiten und dritten Promotorkomponenten befinden sich vorzugsweise auf der Oberfläche der Katalysatorkomponente; dementsprechend sind die Teilchengrößen der zweiten und dritten Promotorkomponenten vorzugsweise kleiner.

- 5 Die zweite Promotorkomponente, wie Magnesium, oder die dritte Promotorkomponente, wie Nickel, können mit der Trägerschicht, wie Aluminiumoxid, unter Bildung von Spinell bei hoher Temperatur reagieren. Wenn daher die Menge der zweiten und dritten Promotorkomponente, die sich auf der Trägerschicht befindet, zu gering ist, so wird fast die gesamte zweite oder dritte Promotorkomponente für die Spinellbildung verbraucht, was dazu führt, daß die Funktion der Promotorkomponente nicht ausgeübt werden kann. Wenn, andererseits die
- 10 Menge der zweiten und dritten Promotorkomponente, die sich auf der Trägerschicht befindet, zu hoch ist, so bedecken die zweite oder dritte Promotorkomponente die Oberfläche der Katalysatorkomponenten, so daß die Funktion der zweiten und dritten Promotorkomponente nicht in richtiger Weise ausgeübt werden kann. Aus diesem Grunde wird die Menge der zweiten oder dritten Promotorkomponente, die sich auf der Trägerschicht befindet, im Hinblick auf diese Faktoren bestimmt.

- 15 Die Tendenz einer Reaktion der Promotorkomponenten mit der Trägerschicht zur Bildung von Spinellen hängt von der Art der Trägerschichten ab; einige Trägerschichten reagieren leicht, während andere Trägerschichten nicht zur Reaktion neigen. So hat man z. B. festgestellt, daß Titanoxid und Siliciumdioxid mit Promotorkomponenten, wie Magnesium und Nickel, leicht reagieren, während sich Aluminiumoxid nicht so ohne weiteres mit den Promotorkomponenten umsetzt, wie das bei Titanoxid und Siliciumdioxid der Fall ist.

- 20 Zirkonoxid und Aluminiumtitanat reagieren etwas schwieriger mit den Promotorkomponenten. Im folgenden werden Verfahren zur Herstellung eines Hochtemperatur-Verbrennungskatalysators gemäß der vorliegenden Erfindung im Detail beschrieben.

- Zunächst wird ein erstes Verfahren zur Herstellung eines Hochtemperatur-Verbrennungskatalysators gemäß der Erfindung beschrieben. Nach diesem Verfahren wird die Trägerschicht, welche die erste Promotorkomponente, wie Lanthan, umfaßt, und welche sich auf dem Trägersubstrat befindet, mit der Katalysatorkomponente, wie Palladium und Platin, und gleichzeitig mit der zweiten und dritten Promotorkomponente, wie Magnesium und Nickel, in Lösung imprägniert.

- Eine Aufschlämmung aus Aluminiumoxid, die ein Oxid oder Salz der ersten Promotorkomponente, wie einem Element der seltenen Erden oder ein bestimmtes Erdalkalimetall, umfaßt, wird auf die Oberfläche des wärmebeständigen Trägersubstrates aufgebracht; dann wird das Trägersubstrat, auf welchem sich die Aluminiumoxidaufschlämmung befindet, getrocknet und bei einer Temperatur von vorzugsweise 600°C bis 1000°C unter Bildung einer Aluminiumoxid-Trägerschicht, einschließlich einem Element der seltenen Erden oder einem Erdalkalimetall in derselben, auf dem Trägersubstrat gebrannt.

- Daraufhin wird das Trägersubstrat, auf welchem sich die Aluminiumoxid-Trägerschicht befindet, in eine Lösung eingetaucht, die eine Verbindung eines Edelmetallelement-Katalysators, wie Palladium, und Verbindungen der zweiten und dritten Promotormetallelemente, wie Magnesium und Nickel, enthält, um gleichzeitig das Edelmetallelement und das zweite und dritte Promotormetallelement auf die Trägerschicht aufzubringen. Nach dieser Ausführungsform können z. B. Chloride, Nitrate oder organometallische Verbindungen bevorzugt als Verbindungen des Edelmetallelementes und des zweiten und dritten Promotormetallelementes verwendet werden.

- 40 Dann wird das eingetauchte Trägersubstrat, auf welchem sich das Edelmetallelement und das zweite und dritte Promotormetallelement auf der Trägerschicht befindet, als ganzes bei einer Temperatur von ca. 700°C bis 1000°C unter Erhalt des Hochtemperatur-Verbrennungskatalysators gemäß der Erfindung gebrannt. In diesem Fall wird angenommen, daß wenn sich die Katalysatorkomponente des Edelmetallelementes, wie Palladium, und die zweite und dritte Promotorkomponente, wie Magnesium und Nickel, gleichzeitig auf der Trägerschicht befinden, die Katalysatorkomponente und die zweite und dritte Promotorkomponente gleichmäßig verteilt sind und sich auf der Trägerschicht befinden. Dementsprechend befinden sich die sehr kleinen Teilchen des Edelmetallelementes voneinander in ausreichendem Abstand getrennt. Außerdem wird angenommen, daß eine Reduzierung der Oberflächenbereiche der Katalysatorteilchen durch die Wirkung der drei Promotorkomponenten bei hoher Temperatur in einem gegenseitigen Abstand voneinander gehalten.

- 50 Aus diesem Grunde kann erwartet werden, daß die Wärmebeständigkeit des Katalysators stark verbessert wird. Somit kann gemäß der Erfindung ein Hochtemperatur-Verbrennungskatalysator hergestellt werden, der bei hoher Temperatur über eine überlegene Wärmebeständigkeit verfügt. Im folgenden wird ein zweites Verfahren zur Herstellung eines Hochtemperatur-Verbrennungskatalysators gemäß der Erfindung im Detail beschrieben.

- 55 Der erste Schritt dieses Verfahrens besteht in der Herstellung einer Lösung, welche ein Trägerschichtmaterial, wie Aluminium, eine Katalysatorkomponente eines Edelmetallelementes, wie Palladium, und erste, zweite und dritte Promotorkomponenten, wie Lanthan, Magnesium und Nickel, enthält.

- In diesem Fall wird der Gehalt der Komponenten in der Lösung in bezug auf ein Einheitsvolumen des Trägersubstrates, welches die Komponenten trägt, bestimmt, d. h. es werden vorzugsweise ca. 50 bis 200 g/l Trägerschicht, wie Aluminiumoxid, 20 bis 200 g/l der Katalysatorkomponente, wie Palladium, 10 bis 50 g/l der ersten Promotorkomponente, 20 bis 60 g/l der zweiten Promotorkomponente und 50 bis 100 g/l der dritten Promotorkomponente eingesetzt.

- 65 Wenn die Lösung in der Praxis hergestellt wird, so wird zunächst eine Aluminiumlösung als Aluminiumoxid-Rohmaterial hergestellt; dann werden die Rohmaterialien der Katalysatorkomponente, wie Palladium, und die drei Promotorkomponenten, wie das Element der seltenen Erden oder das Erdalkalimetall, Magnesium oder Silicium, und das Schwermetall, in die Lösung in Form ihrer wasserlöslichen Salze zugegeben.

Den zweiten Schritt dieses Verfahrens stellt die Copräzipitation von Aluminiumoxid, der Katalysatorkompo-

nente des Edelmetallelementes und der drei Promotorkomponenten, wie dem Element der seltenen Erden oder einem bestimmten Erdalkalimetall, Magnesium oder Silicium und ein Schwermetall, in der Lösung dar. Bei diesem Schritt werden die Komponenten in Form ihrer Hydroxide durch Einstellen des pH-Wertes der Lösung auf ca. 6,5 bis 7,0 copräzipitiert. Zu diesem Zeitpunkt bildet man bevorzugt aus der Katalysatorkomponente des Edelmetallelementes und den Elementen oder Metallen der Promotorkomponente neutrale Hydroxide, die vom Aluminium getrennt sind, die jedoch in ihrer ionischen Form am Hydroxid des Aluminiumoxids haften können.

Den dritten Schritt dieses Verfahrens stellt die Herstellung einer Aluminiumoxid-Aufschlammung dar, welche die Katalysatorkomponente des Edelmetallelementes und die Elemente oder Metalle der drei Promotorkomponenten, wie sie durch Copräzipitation erhalten worden sind, enthält. Das von der Lösung abgetrennte Copräzipitat wird getrocknet und dann gebrannt. Daraufhin wird das gebrannte Copräzipitat unter Bildung eines Aluminiumoxidpulvers, welches die Katalysatorkomponente und die drei Promotorkomponenten enthält, vermahlen. Dann wird eine kleine des Aluminiumoxid-Sols mit dem pulverförmigen Aluminiumoxid unter Bildung einer Aluminiumoxid-Aufschlammung vermischt.

Den vierten Schritt dieses Verfahrens stellt das Auftragen der erhaltenen Aluminiumoxid-Aufschlammung auf das Trägersubstrat dar. Dies kann durch Beschichten, Eintauchen, Besprühen oder ein anderes geeignetes Verfahren erfolgen, um die Aluminiumoxid-Aufschlammung auf das Trägersubstrat aufzubringen; die auf das Trägersubstrat aufgebrachte Menge der Aluminiumoxid-Aufschlammung wird bevorzugt in Abhängigkeit von der Form, der Größe, dem Gewicht und dergleichen des Trägersubstrates bestimmt. Die Aluminiumoxid-Aufschlammung wird in geeigneter Weise auf das Trägersubstrat aufgebracht.

Der fünfte Schritt dieses Verfahrens besteht im Brennen des Trägersubstrates, welches die Aluminiumoxid-Aufschlammung trägt. Das heißt, das Trägersubstrat, auf dem sich die Aluminiumoxid-Aufschlammung befindet, wird getrocknet und dann unter gegebenen Bedingungen unter Erhalt eines Hochtemperatur-Verbrennungskatalysators gemäß der Erfindung gebrannt.

Da bei diesem Verfahren, bei dem die Hydroxide von Aluminium, der Katalysatorkomponente, wie Palladium, und der drei Elemente oder Metalle der Promotorkomponenten in miteinander und gleichmäßig vermischter Form im Copräzipitierungsschritt miteinander ausgefällt werden, liegen, nachdem das erhaltene Copräzipitat getrocknet, gebrannt, vermahlen, aufgeschlämmt und dann auf das Trägersubstrat aufgebracht ist, die Katalysatorkomponente, wie Palladium, und die Elemente oder Metalle der drei Promotorkomponenten in Hydroxidform in miteinander und gleichmäßig vermischter Form im Hydroxid des Aluminiumoxids vor.

Wenn diese Aluminiumoxid-Trägerschicht, die sich auf dem Trägersubstrat befindet, getrocknet und gebrannt wird, so bildet das Aluminiumoxid selbst eine poröse Schicht mit feinen Poren, deren Porengröße ca. 100 Angström bis 500 Angström beträgt. Da die Katalysatorkomponente, wie Palladium, und die Elemente oder Metalle der drei Promotorkomponenten gleichmäßig verteilt und mit dem Aluminiumoxid vermischt sind, befinden sie sich in gleichmäßiger Verteilung auf den gesamten Oberflächen, einschließlich den Oberflächen der Innenporen der porösen Aluminiumoxidschicht in feiner Partikelform mit einer Teilchengröße von mehreren 10 Angström bis 1000 Angström.

Wenn man den Hochtemperatur-Verbrennungskatalysator, wie er nach dem zweiten Verfahren gemäß der Erfindung hergestellt wird, mit dem Hochtemperatur-Verbrennungskatalysator, wie er nach dem ersten Verfahren gemäß der Erfindung hergestellt wird, miteinander vergleicht, so fällt auf, daß sich die Katalysatorkomponente nicht nur auf den Oberflächen der Trägerschicht, sondern auch auf den Oberflächen der Innenporen der Trägerschicht (nach der zweiten Herstellungsmethode) befindet, während gemäß dem ersten Herstellungsverfahren sich nur eine geringe Menge der Katalysatorkomponente auf den Oberflächen der Innenporen der Trägerschicht befindet. Demzufolge kann nach dem zweiten Herstellungsverfahren eine größere Menge der Katalysatorkomponente gleichmäßig auf der Trägerschicht verteilt werden, im Vergleich zu dem vorstehend beschriebenen ersten Herstellungsverfahren.

Es ist ohne weiteres zu verstehen, daß mit Hilfe des zweiten Verfahrens im Katalysator eine große aktive Oberfläche gebildet wird, so daß die Verbrennungsreaktion äußerst wirksam erfolgt, wenn der Katalysator in einer Gasverbrennungskammer (gas combustor) verwendet wird. Außerdem ist die Katalysatorkomponente gleichförmig verteilt und befindet sich auf der Trägerschicht; aus diesem Grunde kann die Verbrennungsleistung des Katalysators nicht abfallen, selbst wenn der Katalysator lange Zeit bei hoher Temperatur verwendet wird.

Im folgenden wird ein drittes Verfahren zur Herstellung eines Hochtemperatur-Verbrennungskatalysators gemäß der Erfindung im Detail beschrieben. Nach diesem Verfahren wird zunächst eine Lösung hergestellt, die ein anorganisches Trägerschichtmaterial zusammen mit der ersten, zweiten und dritten Promotorkomponente, wie einem Element der seltenen Erden oder einem bestimmten Erdalkalimetall, Magnesium oder Silicium und ein Schwermetall enthält; diese Komponenten werden dann in Lösung copräzipitiert. Daraufhin wird eine anorganische Aufschlammung aus dem Copräzipitat hergestellt, und dann eine Katalysatorkomponente aus feinen Teilchen mit einer gegebenen durchschnittlichen Teilchengröße in die anorganische Aufschlammung eingemischt. Sodann wird die anorganische Aufschlammung auf ein Trägersubstrat aufgebracht; das Trägersubstrat, welches die anorganische Aufschlammung trägt, wird unter bestimmten Bedingungen unter Bildung eines Hochtemperatur-Verbrennungskatalysators gebrannt, wobei letzterer eine große Anzahl feiner Poren in der Trägerschicht aufweist, und die durchschnittliche Teilchengröße der feinteiligen Katalysatorkomponente größer ist als die durchschnittliche Porengröße der feinen Poren der Trägerschicht.

Der erste Schritt dieses Verfahrens besteht in der Herstellung einer Lösung, welche das anorganische Trägerschichtmaterial zusammen mit den drei Promotorkomponenten, wie ein Element der seltenen Erden oder ein bestimmtes Erdalkalimetall, Magnesium oder Silicium, und das Schwermetall enthält. Beim Herstellen der Lösung wird zunächst eine Lösung bereitet, die das anorganische Trägerschichtmaterial enthält, und dann werden die Rohmaterialien der drei Promotorkomponenten in Form ihrer wasserlöslichen Salze der Lösung zugegeben.



Der zweite Schritt dieses Verfahrens ist eine Copräzipitation des anorganischen Trägerschichtmaterials und der drei Promotorkomponenten, wie einem Element der seltenen Erden oder einem bestimmten Erdalkalimetall, Magnesium oder Silicium, und dem Schwermetall, in der Lösung, um eine anorganische Aufschlammung zu bilden. Bei diesem Schritt werden die Komponenten vorzugsweise in Form ihrer Hydroxide copräzipitiert, indem man den pH der Lösung auf ca. 6,5 bis 7,0 einstellt, um eine anorganische Aufschlammung zu bilden. Bei dieser Gelegenheit werden die Elemente oder Metalle der drei Promotorkomponenten vorzugsweise als neutrale Hydroxide getrennt von dem anorganischen Material gebildet; sie können jedoch in Form ihrer Ionen an die Hydroxide des anorganischen Materials gebunden sein.

In diesem Falle können der erste und zweite Schritt je nach der Form und den Eigenschaften der drei Promotorkomponenten variieren. Das heißt, der Zweck dieser Schritte ist es, die anorganische Aufschlammung, welche die drei Promotorkomponenten enthält, die gleichmäßig in der anorganischen Aufschlammung dispergiert sind, zu bilden; es kann auch ein weiteres Verfahren angewendet werden, so lange dieser Zweck erreicht wird.

Den dritten Schritt dieses Verfahrens stellt das Vermischen der feinen Teilchen der Katalysatorkomponente des Edelmetalls, wie Palladium und Platin, welche unabhängig davon hergestellt werden, mit der anorganischen Aufschlammung, welche die drei Promotorkomponenten enthält, dar.

Bei diesem Verfahren wird die durchschnittliche Teilchengröße der feinen Teilchen der Katalysatorkomponente im allgemeinen so gewählt, daß sie größer ist als die durchschnittliche Porengröße der feinen Poren der porösen anorganischen Trägerschicht; außerdem ist es wünschenswert, daß die Verteilung der Teilchengrößen der Katalysatorteilchen sich nicht mit der der Porengröße der feinen Poren der porösen Trägerschicht überlappt. In anderen Worten bedeutet dies, daß die Breite der beiden Verteilungskurven der Partikelgröße der Katalysatorteilchen und der Porengröße der Poren in der porösen Trägerschicht vorteilhafterweise eng sind. Wenn die durchschnittliche Teilchengröße der Katalysatorteilchen kleiner als die durchschnittliche Porengröße der Poren der Trägerschicht ist, so können die Katalysatorteilchen bei der hohen Temperatur der Verbrennungswärme innerhalb der Poren wandern und miteinander aggregieren und dabei größer werden, was dazu führt, daß die Oberflächen der Katalysatorteilchen reduziert werden, und daß außerdem — im schlimmsten Falle — die Trägerschicht zusammenbrechen kann.

Nach dieser Ausführungsform beträgt die durchschnittliche Porengröße der feinen Poren der porösen Trägerschicht ca. 150 Angström bis 300 Angström, die durchschnittliche Teilchengröße der Katalysatorteilchen beträgt vorzugsweise ca. 0,05 µm bis 10 µm.

Die Menge der Katalysatorteilchen, die sich auf der Trägerschicht befinden, bezogen auf ein Einheitsvolumen des Trägersubstrates, ist vorzugsweise mindestens ca. 50 g/l, besonders bevorzugt mindestens ca. 100 g/l.

Den vierten Schritt dieses Verfahrens stellt das Auftragen der erhaltenen anorganischen Aufschlammung auf das Trägersubstrat dar. Dieser Schritt wird auf die gleiche Weise wie bei dem zweiten Herstellungsverfahren, das vorstehend beschrieben ist, durchgeführt.

Einen fünften Schritt bildet bei diesem Verfahren das Brennen des Trägersubstrates, welches die anorganische Aufschlammung trägt, unter Bildung einer großen Anzahl feiner Poren in der anorganischen Trägerschicht.

Bei diesem Verfahren ist aufgrund von Erfahrungen bekannt, daß wenn die Brenntemperatur oder die Brennzeit zunimmt, die durchschnittliche Porengröße der Poren in der Trägerschicht ebenfalls zunimmt. Dementsprechend werden die Brennbedingungen, wie die Brenntemperatur und die Brennzeit, im Brennschritt in Abhängigkeit von der durchschnittlichen Porengröße der Poren in der Trägerschicht bestimmt; die durchschnittliche Porengröße der Poren in der Trägerschicht wird somit in Abhängigkeit von der durchschnittlichen Partikelgröße der Katalysatorteilchen bestimmt.

Da bei diesem dritten Verfahren die Katalysatorteilchen, die unabhängig hergestellt werden, mit dem anorganischen Copräzipitat vermischt werden, welches die drei Promotorkomponenten, wie ein Element der seltenen Erden oder ein Erdalkalimetall, Magnesium oder Silicium, und das Schwermetall, enthält, kann eine größere Menge an Katalysatorteilchen gleichmäßig auf die Trägerschicht aufgebracht werden, als dies z. B. bei dem zweiten Herstellungsverfahren, das vorstehend beschrieben wird, der Fall ist; auf diese Weise kann eine extrem große aktive Oberfläche im Katalysator zur Verfügung gestellt werden.

Bei dem dritten Herstellungsverfahren ist die durchschnittliche Teilchengröße der Katalysatorteilchen größer als die durchschnittliche Porengröße der in der Trägerschicht gebildeten Poren, d. h. die Katalysatorteilchen, die eine größere durchschnittliche Teilchengröße besitzen als die durchschnittliche Porengröße der Poren in der Trägerschicht, befinden sich auf den Poren oder sind in den Poren der Trägerschicht angeordnet, so daß nicht die Gefahr besteht, daß Katalysatorteilchen in den Poren wandern können und miteinander aggregieren können, selbst dann nicht, wenn die Temperatur während der Verbrennung erhöht wird.

#### Beispiele

Im folgenden wird die vorliegende Erfindung anhand von Beispielen im Detail beschrieben. Zunächst werden Beispiele nach dem ersten Herstellungsverfahren beschrieben:

#### Beispiel 1

##### (1) Herstellung eines Hochtemperatur-Verbrennungskatalysators

Zu 125 g Aluminiumoxid-Sol, welches 80% Feststoffkomponente enthält, wurden 24 g Lanthannitrat zugegeben; dann erfolgte ein zweistündiges Vermischen unter Verwendung einer Kugelmühle, wobei ein Gemisch erhalten wurde. Das erhaltene Gemisch wurde dann auf ein Cordierit-Trägersubstrat mit einer Wabenform (200



Zellen/inch<sup>2</sup> [ca. 30/cm<sup>2</sup>], ein Volumen von 1 l) aufgetragen; dann wurde das Trägersubstrat, auf welchem sich das Gemisch befand, getrocknet und im folgenden bei 900°C 5 Stunden lang unter Bildung einer Aluminiumoxid-Trägerschicht, die Lanthan enthielt, und auf einem Substratträger aufgebracht war, gebrannt.

Dann wurden in einer Lösung, die 27 g Palladiumchlorid enthielt, 17 g Nickelchlorid und 11 g Magnesiumchlorid aufgelöst; das erhaltene Trägersubstrat wurde eingetaucht, so daß die Trägerschicht nun auch Palladium, Nickel und Magnesium umfaßte. Dann wurde das Trägersubstrat aus der Lösung herausgenommen, getrocknet und bei 800°C 3 Stunden gebrannt; dabei wurde ein Hochtemperatur-Verbrennungskatalysator gemäß der Erfindung erhalten. Der erhaltene Katalysator wurde bei 550°C 3 Stunden in einer Wasserstoffgasatmosphäre behandelt, um die Oberfläche zu reinigen und den Katalysator zu aktivieren.

#### (2) Bewertungstest für den Katalysator (Gasturbinen-Verbrennungstest)

Der erhaltene Katalysator wurde in einen Simulator einer Gasturbinen-Verbrennungskammer vom katalytischen Verbrennungstyp gegeben. Die Verbrennungscharakteristiken des Katalysators wurden bewertet. Die Verbrennungsbedingungen waren: Gas-Fließgeschwindigkeit 30 m/Sek., Brennstoffkonzentration: 3% Methan und eine Katalysatormenge von 30cc. Nach 200 Stunden Verbrennung wurde die Brenntemperatur von Methan und die Verbrennungsleistung gemessen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgezeigt.

#### Beispiele 2 bis 19

Es wurden Hochtemperatur-Verbrennungskatalysatoren auf die gleiche Weise, wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt, mit der Ausnahme, daß die Art der Katalysatorkomponente und der Promotorkomponenten, die sich auf der Trägerschicht befinden, variiert wurden. Die entsprechenden Angaben sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Dann erfolgte eine Bewertung der erhaltenen Katalysatoren, wobei die Tests auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt wurden. Die erhaltenen Ergebnisse gehen aus Tabelle 1 hervor.

#### Vergleichsbeispiele 1 bis 28

Es wurden Hochtemperatur-Verbrennungskatalysatoren auf die gleiche Weise, wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt, mit der Ausnahme, daß die Art der Katalysatorkomponente und die Promotorkomponenten, die sich auf der Trägerschicht befinden, variiert wurden. Die einzelnen Daten gehen aus Tabelle 2 hervor. Die Bewertungstests der erhaltenen Katalysatoren wurden auf die gleiche Weise, wie in Beispiel 1 beschrieben, durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind ebenfalls Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 1

Beispiel Nr.	Edel- metall (100 g/l)	Promotorkomponente			Verbrennungscharakte- ristiken nach 200 h	
		(I) (20 Gew.-%)	(II) (5 Gew.-%)	(III) (5 Gew.-%)	Brenn- temp. (°C)	Verbren- nungs- leistung (%)
1	Pd	La	Mg	Ni	330	98
2	Pd	Pr	Mg	Ni	330	98
3	Pd	Nd	Mg	Ni	330	95
4	Pd	Ce	Mg	Ni	320	90
5	Pd	Ba	Mg	Ni	330	100
6	Pd	Sr	Mg	Ni	330	98
7	Pd	Ca	Mg	Ni	350	95
8	Pd	La	Si	Ni	330	95
9	Pd	Ba	Si	Ni	330	90
10	Pd	La	Mg	Zr	330	100
11	Pd	La	Mg	Co	330	95
12	Pd	La	Mg	Fe	320	90
13	Pd	La	Mg	Mn	300	90
14	Pd	Ba	Mg	Zr	350	100
15	Pd	Ba	Mg	Co	350	95
16	Pt	La	Mg	Ni	450	95
17	Pt	La	Mg	Zr	450	95
18	Pt	La	Si	Ni	450	90
19	Pt	Ba	Mg	Ni	450	95

Tabelle 2

Vergl.- Beisp. Nr.	Edel- metall (100 g/l)	Promotorkomponente			Verbrennungscharakte- ristiken nach 200 h	
		(I) (20 Gew.-%)	(II) (5 Gew.-%)	(III) (5 Gew.-%)	Brenn- temp. (°C)	Verbren- nungs- leistung (%)
1	Pd	La	—	—	480	20
2	Pd	—	Mg	—	500	20
3	Pd	—	—	Ni	520	20
4	Pd	La	Mg	—	450	30
5	Pd	La	—	Ni	430	50
6	Pd	—	Mg	Ni	480	30
7	Pd	Ba	—	—	500	20
8	Pd	Ba	Mg	—	450	30
9	Pd	Ba	—	Ni	450	50
10	Pd	La	La	La	480	30
11	Pd	La	Mg	Mg	430	50
12	Pd	La	Ni	Ni	400	80
13	Pd	Ba	Ba	Ba	500	30
14	Pd	Ba	Si	Si	480	30
15	Pd	Ba	Ni	Ni	400	70
16	Pd	La	Ba	Ni	400	70
17	Pd	Ba	La	Zr	400	70
18	Pd	La	La	Zr	400	70
19	Pd	Mg	Mg	Ni	480	60
20	Pd	Ni	Mg	Zr	450	70
21	Pd	La	Mg	La	450	50
22	Pd	La	Mg	Ba	450	50
23	Pt	La	—	—	550	20
24	Pt	—	Mg	—	550	20
25	Pt	—	—	Ni	550	50
26	Pt	La	Mg	—	530	30
27	Pt	La	—	Ni	500	50
28	Pt	—	Mg	Ni	520	50

Beispiele 20 bis 31 und Vergleichsbeispiele 29 bis 34

Hochtemperatur-Verbrennungskatalysatoren wurden hergestellt, wie dies in Beispiel 1 beschrieben ist mit der Ausnahme, daß die Mengen der Promotorkomponenten variiert wurden, wie dies aus Tabelle 3 hervorgeht. Die Bewertungstests der erhaltenen Katalysatoren wurden auf die gleiche Weise, wie in Beispiel 1 beschrieben, durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

5		Edel- metall (100 g/l)	Promotorkomponente			Verbrennungscharakte- ristiken nach 200 h	
			(I) (20 Gew.-%)	(II) (5 Gew.-%)	(III) (5 Gew.-%)	Brenn- temp. (°C)	Verbren- nungs- leistung (%)
10							
	Beispiel Nr.						
15	20	Pd	20	5	5	330	98
	21	Pd	10	5	5	350	98
	22	Pd	5	5	5	380	95
	23	Pd	30	5	5	350	95
20	24	Pd	20	10	5	350	98
	25	Pd	20	2	5	320	100
	26	Pd	20	1	5	320	100
	27	Pd	20	5	10	330	98
25	28	Pd	20	5	2	330	100
	29	Pd	20	5	1	320	100
	30	Pd	20	2	2	320	100
30	31	Pd	20	1	1	320	100
	Vergl.- Beispiel Nr.						
35	29	Pd	50	2	2	430	80
	30	Pd	5	2	2	450	80
	31	Pd	20	20	5	450	50
	32	Pd	20	50	5	480	40
40	33	Pd	20	5	20	450	50
	34	Pd	20	5	50	480	40

45 Im folgenden werden Beispiele zum zweiten Herstellungsverfahren beschrieben.

#### Beispiel 32

##### (1) Herstellung eines Hochtemperatur-Verbrennungskatalysators

50 430 g/ Aluminiumnitrat, 25 g Lanthannitrat, 120 g Magnesiumnitrat, 180 g Nickelnitrat und 230 g Palladiumnitrat wurden in Wasser aufgelöst und eine Lösung hergestellt. Zu dieser Lösung wurde eine bestimmte Menge an flüssigem Ammoniak zugegeben, um den pH auf ca. 6,5 bis 7,0 einzustellen; dies führte zu einer gleichzeitigen Copräzipitation der Salze von Lanthan, Nickel und Palladium, die an Hydroxidkerne des Aluminiumoxids gebunden waren. Dann wurde das erhaltene Copräzipitat filtriert und gewaschen; das Copräzipitat wurde 55 daraufhin bei 150°C 50 Stunden getrocknet und dann 2 Stunden bei 900°C gebrannt.

Im folgenden wurde das gebrannte Copräzipitat unter Herstellung eines Pulvers vermahlen. Dann wurden 10 g Aluminiumoxid-Sol, welches 80 Gew.-% Feststoffkomponente umfaßte, mit 100 g pulverförmigem Copräzipitat unter Erhalt einer Aluminiumoxid-Aufschlämmung vermischt.

60 Dann wurde die erhaltene Aluminiumoxid-Aufschlämmung (2 g) auf ein Cordierit-Trägersubstrat (25 mm Durchmesser x 25 mm, 200 Zellen/inch<sup>2</sup>) mit einer Wabenform aufgetragen, und das Trägersubstrat, auf welchem sich die Aluminiumoxid-Aufschlämmung befand, 2 Stunden bei 120°C getrocknet und dann 4 Stunden bei 1100°C in Luft gebrannt; dabei wurde ein Hochtemperatur-Verbrennungskatalysator erhalten, welcher eine poröse Trägerschicht gemäß der Erfindung aufwies.

65

##### (2) Bewertungstest des Katalysators

Der Bewertungstest für den erhaltenen Katalysator wurde auf die gleiche Weise, wie dies in Beispiel 1

beschrieben ist durchgeführt, um die Verbrennungscharakteristiken von Methan zu messen, wie die Brenntemperatur und die Verbrennungsleistung nach 500 Betriebsstunden. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

Im folgenden werden Beispiele zum dritten Herstellungsverfahren beschrieben.

### Beispiel 33

#### (1) Herstellung eines Hochtemperatur-Verbrennungskatalysators

430 g Aluminiumnitrat, 65 g Lanthannitrat, 120 g Magnesiumnitrat und 180 g Nickelnitrat wurden in Wasser unter Herstellung einer Lösung aufgelöst. Zu dieser Lösung wurde eine bestimmte Menge an flüssigem Ammoniak gegeben, um den pH derselben auf ca. 6,5 bis 7,0 einzustellen; dies führte gleichzeitig zu einer Copräzipitierung der Salze von Lanthan und Nickel, die an Hydroxidkerne des Aluminiumoxids gebunden waren. Dann wurden 100 g Palladium-Amikrone (das Katalysator-Amikron 5a ist in Fig. 1a wiedergegeben und weist eine durchschnittliche Teilchengröße von ca. 1 µm auf), welche unabhängig nach dem Naßreduktionsverfahren hergestellt worden waren, zu dem Copräzipitat zugegeben; daraufhin wurde das ganze vermischt, bis die Palladium-Amikrone gleichmäßig in dem Copräzipitat verteilt waren und eine Aluminiumoxid-Aufschlammung erhalten wurde.

Daraufhin wurde die erhaltene Aluminiumoxid-Aufschlammung (2 g) auf ein Cordierit-Trägersubstrat (25 mm Durchmesser x 25 mm, 200 Zellen/inch<sup>2</sup> [ca. 30/cm<sup>2</sup>]) mit einer Wabenstruktur aufgebracht. Dann wurde das Trägersubstrat, auf dem sich die Aluminiumoxid-Aufschlammung befand, 2 Stunden bei 120°C getrocknet und dann 4 Stunden bei 1100°C in Luft gebrannt, wobei ein Hochtemperatur-Verbrennungskatalysator erhalten wurde, auf welchem sich eine poröse Trägerschicht gemäß der Erfindung befand (siehe Fig. 2).

Nach dieser Ausführungsform (siehe Fig. 2) umfaßt die poröse Trägerschicht 1 Aluminiumoxidteilchen 3 mit einer großen Anzahl an feinen Poren, die durch Sintern hergestellt wurden, zwischen (among) den Aluminiumoxidteilchen; die Katalysator-Amikrone 5 des Palladiums weisen eine durchschnittliche Teilchengröße auf, die größer ist als die durchschnittliche Porengröße der feinen Poren. Die durchschnittliche Porengröße der Poren in der Trägerschicht beträgt ca. 150 Angström. Die Menge an Palladium, die sich auf der Trägerschicht befindet, beträgt ca. 100 g/l Trägersubstrat.

#### (2) Bewertungstest des Katalysators

Der Bewertungstest des erhaltenen Katalysators wurde auf die gleiche Weise, wie dies in Beispiel 1 beschrieben ist, durchgeführt, um die Verbrennungscharakteristiken von Methan, wie die Brenntemperatur und die Verbrennungsleistung nach 500stündigem Verbrennungsbetrieb zu messen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

### Beispiele 34 bis 37

Hochtemperatur-Verbrennungskatalysatoren wurden auf die gleiche Weise, wie in Beispiel 33 beschrieben, hergestellt, mit der Ausnahme, daß die Katalysatorkomponente, welche mit der Aluminiumoxid-Aufschlammung vermischt wurde, von den in Fig. 1a dargestellten Palladium-Katalysator-Amikronen 5a durch Katalysator-Amikrone 5b, 5c, 5d und 5e mit den in Fig. 1b, 1c, 1d und 1e gezeigten Strukturen ausgetauscht wurden. Dies entspricht den jeweiligen Beispielen 34, 35, 36 und 37.

In Fig. 1b wird ein Katalysator-Amikron 5b gezeigt, welches als Basis oder Kern 6b Zirkonoxid und ein Katalysatorteilchen 7b aus Platin, welches an der Oberfläche des Kerns 6b haftet, umfaßt. In Fig. 1c wird ein anderes Katalysator-Amikron 5c gezeigt, welches einen Kern 6c aus Nickeloxid und eine Katalysatoroberflächenschicht 7c aus Palladium, welcher die Oberfläche des Kerns 6c bedeckt, umfaßt. Fig. 1d zeigt ein weiteres Katalysator-Amikron 5d, welches einen Kern 6d aus Zirkonoxid, ein Katalysatorteilchen 7d aus Palladium, welches an dem Kern 6d haftet und ein weiteres Teilchen 8d aus Nickeloxid, welches an dem Kern 6d, getrennt von dem Katalysatorteilchen 7d, haftet, umfaßt.

Fig. 1e zeigt ein weiteres Katalysator-Amikron 5e, welches einen Kern 6e aus Zirkonoxid, ein Katalysatorteilchen 7e aus Palladium, welches an dem Kern 6e haftet, ein weiteres Teilchen 8e aus Nickeloxid, welches an dem Kern 6e haftet, jedoch getrennt von dem Katalysatorteilchen 7e ist, und feine Teilchen 9e aus Magnesiumoxid, welche an der Oberfläche des Katalysatorteilchens 7e haften, umfaßt.

Obwohl in den vorstehenden Fällen Zirkonoxid und Nickeloxid für die Kerne 6b, 6c, 6d und 6e verwendet wurden, ist es jedoch möglich, andere Schwermetalle, Oxide derselben oder andere Materialien, die geeignet sind, das Sauerstoffion zu übertragen, oder die Fähigkeit der Sauerstoffaktivierung besitzen, als Kern zu verwenden. Zirkonoxid wird bevorzugt als Kern verwendet. Nach diesen Ausführungsformen betrug die durchschnittliche Teilchengröße der Katalysator-Amikrone 5b, 5c, 5d und 5e ca. 1 µm. Die Bewertungstests der erhaltenen Katalysatoren wurden auf die gleiche Weise, wie in Beispiel 33 beschrieben, durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 4 gezeigt.

Tabelle 4

5	Beispiel Nr.	Edel- metall (100 g/l)	Promotorkomponente			Verbrennungscharakte- ristiken nach 200 h	
			(I) (20 Gew.-%)	(II) (5 Gew.-%)	(III) (5 Gew.-%)	Brenn- temp. (°C)	Verbren- nungs- leistung (%)
10	32	A	C	C	C	350	95
	33	B (1)	C	C	C	330	95
15	34	B (2)	C	C	C	330	98
	35	B (3)	C	C	C	330	98
	36	B (4)	C	C	C	320	100
	37	B (5)	C	C	C	300	100

A: zweites Herstellungsverfahren

B: drittes Herstellungsverfahren

C: Copräzipitation

(1): Fig. 1a

(2): Fig. 1b

(3): Fig. 1c

(4): Fig. 1d

(5): Fig. 1e

Die vorstehende Beschreibung zu den bevorzugten Ausführungsformen gemäß der Erfindung zeigt deutlich, daß danach die Wärmebeständigkeit oder die Katalysatortemperatur und die Verbrennungsleistung des Hochtemperatur-Verbrennungskatalysators nach langem Einsatz in nennenswerter Weise verbessert werden kann, ohne dessen Entzündbarkeit bei niedriger Temperatur zu senken; dies stellt ein wesentliches Merkmal eines katalytischen Verbrennungsverfahrens dar. Außerdem kann durch Verwendung des Hochtemperatur-Verbrennungskatalysators gemäß der Erfindung die Verbrennungsenergie wirksam genutzt werden; die Bildung von Stickoxiden (NOx) kann ebenfalls in wirksamer Weise verhindert werden. Es kann daher angenommen werden, daß der Hochtemperatur-Verbrennungskatalysator gemäß der Erfindung auf verschiedenen Gebieten Anwendung findet, und daß er insbesondere für die Industrie äußerst wertvoll ist.

Da gemäß der Erfindung die Katalysatorteilchen eine größere durchschnittliche Teilchengröße aufweisen als die durchschnittliche Porengröße der Poren in der Trägerschicht, kann die Wanderung und Aggregation von Katalysatorteilchen bei Verwendung in hoher Temperatur über lange Zeit verhindert werden; aus diesem Grunde wird die Wärmebeständigkeit des Katalysators bei hoher Temperatur in extremem Maße verbessert.

Obwohl die vorliegende Erfindung anhand von bevorzugten Ausführungsformen und unter Hinweis auf die Zeichnungen beschrieben wurde, soll diese nicht auf diese bevorzugten Beispiele beschränkt sein; für den Fachmann ist es ohne weiteres ersichtlich, daß Änderungen und Modifikationen durchgeführt werden können, ohne dabei vom Erfindungsgedanken und Erfindungsumfang abzuweichen.

- Leerseite -



3809226

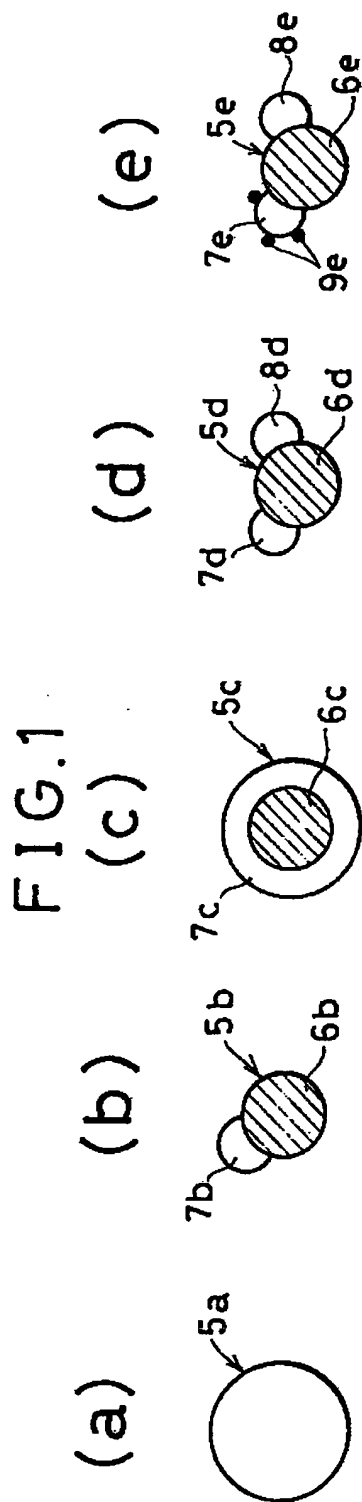
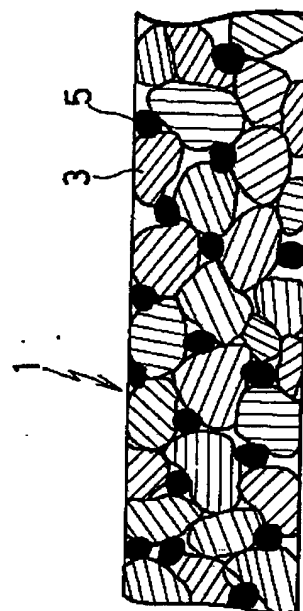


FIG.2



Nummer: 38 09 226  
 Int. Cl. 4: B 01 J 23/74  
 Anmeldetag: 18. März 1988  
 Offenlegungstag: 29. September 1988

44  
 44